STUDIEN ÜBER DAS VERATRIN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG IN BADEN

VON

EMIL BOSETTI

AUS MAGDEBURG

ASSISTENT AM CHEM. INSTITUT ZU HALLE.

HALLE A. S.
GEBAUER-SCHWETSCHKE'SCHE BUCHDRUCKEREI.
1882.

STUDIEN ÜBER DAS VERATRIN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG IN BADEN

VON

EMIL BOSETTI

AUS MAGDEBURG

ASSISTENT AM CHEM. INSTITUT ZU HALLE.

HALLE A. S.
GEBAUER-SCHWETSCHKE'SCHE BUCHDRUCKEREI.
1882.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550801_0055

SEINEN LIEBEN ELTERN

IN DANKBARKEIT

GEWIDMET

VOM

VERFASSER.

A. Allgemeines und Geschichtliches.

Im Jahre 1818 wurde von Meissner[1]) im Sabadillsamen und unabhängig von ihm im darauf folgenden Jahre von Pelletier und Caventou[2]) sowohl im Sabadillsamen, als auch in der weissen Niesswurz ein Alkaloid aufgefunden, das ersterer mit dem Namen „Veratrin oder auch Sabadillin", letztere mit der Bezeichnung „la veratrine" belegten. Die Methoden, derer sich diese Forscher zur Abscheidung der Basis bedienten, waren jedoch, namentlich diejenige, welche Meissner anwandte, weit entfernt ein Präparat zu liefern, welches man einheitlich, wenigstens in Bezug auf sein Verhalten gegen Lösungsmittel, wie Aether und Wasser, hätte nennen können; ihr Veratrin bestand vielmehr aus einem Gemisch dessen, was spätere Forscher unter diesem Namen beschreiben mit harzartigen Körpern und mit dem später entdeckten Sabadillin und Sabatrin. Hierdurch erklärt sich auch der auffallende Umstand, dass Meissner, ja selbst noch E. Merck[3]) das Veratrin als „in Aether unlöslich" — E. Merck gründet sogar auf diese Eigenschaft ein Verfahren zur Trennung der Base von andern Alkaloiden in toxicologischen Fällen —, Pelletier und Caventou dagegen als darin löslich bezeichnen. Es kann daher auch nicht Wunder nehmen, dass die Analysen, die Dumas und Pelletier[4]) mit diesem Veratrin

1) Schweigger Journal f. Chem. u. Phys. XXV, 377.
2) Ann. de Chem. Phys. XIV, 69.
3) Trommsdorff, N. Journal XX, (1) 140.
4) Ann. de Chem. Phys. XXIV, 163.

ausführten, Zahlen ergaben, welche mit denen späterer Forscher sehr schlecht im Einklange stehen. Pelletier und Dumas stellten für die Base die Formel auf: $C_{30}H_{24}NO_6$.

Ein Präparat einheitlicherer Natur hatte jedenfalls Couerbe[1]) in Händen, da er einestheils das Roh-Veratrin durch Wasser von „Sabadilline" und durch Aether von „Monohydrate de Sabadilline", wie er diese Körper nannte, befreien lehrte, anderentheils ein schwefelsaures- und salzsaures Veratrin in Krystallen erhielt; gerade letzterer Umstand spricht jedoch im Verein mit den von ihm ermittelten analytischen Daten, die weit mehr noch als die von Pelletier und Dumas von denen späterer Forscher abweichen, dafür, dass er eine andere Basis des Sabadillsamens in Händen gehabt hat, als diejenige ist, die nach seiner Zeit im Handel unter dem Namen Veratrin vorkommt, und die daher auch von denjenigen, welche sich nach ihm mit dem „Veratrin" beschäftigten, als Ausgangsmaterial ihrer Untersuchungen benutzt worden ist. Nicht einem Einzigen letzterer Chemiker ist es nämlich gelungen, obwohl ihnen krystallisirtes Material, über welches Couerbe nicht verfügen konnte, zu Gebote stand, diese beiden Salze in krystallisirter Form darzustellen. Couerbe gab dem Veratrin die Formel: $C_{34}H_{21}NO_6$.

G. Merck[2]) war der erste, der das käufliche Veratrin des Handels in einen krystallisirbaren, wenn auch an Quantität sehr geringen und einen harzartigen, nur durch verdünnten Alkohol vom ersteren zu trennenden Bestandtheil zerlegte. Er stellte aus ersterem auch das krystallisirbare Gold-Doppelsalz dar und gab nach den Resultaten der Analyse beider Körper dem Veratrin die Formel: $C_{64}H_{52}N_2O_{16}$[3]). Schien somit auch durch die Merk'sche Formel die Zusammensetzung der Base endgültig festgestellt, so entstanden doch durch die Untersuchungen Weigelin's[4]), der sich eingehend mit dem Veratrin beschäftigte, von Neuem

1) Liebig Annalen, IX, 108.

2) Liebig Annalen, ICV, 200.

3) C = 6.

4) Jahresb. d. Fortschr. d. Pharm. 1871, 28; Dragendorff, Beitr. z. gerichtl. Chemie 1872, 94.

Zweifel daran, da Weigelin dem Alkaloide eine Formel — $C_{104} H_{172} N_2 O_{30}$ — zuertheilte, welche nur halb so viel Stickstoff erfordert, als die Merck'sche. Weigelin machte zugleich die Entdeckung, dass das Veratrin neben der krystallisirten auch in einer in Wasser löslichen Modifikation vorkommen könne; von dem nach Merck harzartigen Bestandtheile des käuflichen Veratrin's vermochte er nichts zu finden.

Die Ungewissheit, welche Weigelin über die Formel und Zusammensetzung der käuflichen Veratrin's erregt hatte, bewogen in neuerer Zeit E. Schmidt und Köppen[1]) zu einer neuen Untersuchung dieser Base, deren Ergebniss sie zu dem Schlusse führte, dass das käufliche, im Handel als „purissimum" bezeichnete Veratrin zwei isomere Modifikationen enthalte, ein krystallisirtes und amorphes Veratrin, und dass aus beiden eine dritte, isomere Modifikation, das wasserlösliche Veratrin Weigelin's, entstehen könne. Ferner bewiesen sie durch ein sehr reichhaltiges, analytisches Material die Isomerie des käuflichen Veratrin's mit seinem krystallisirbaren Bestandtheile und bestätigten die Weigelin'schen Daten hinsichtlich des krystallisirten Veratrin's im Grossen und Ganzen. Die von Weigelin aufgestellte Formel acceptirten diese Forscher jedoch nicht, sondern bezeichneten als einfachsten Ausdruck ihrer analytischen Daten die Formel: $C_{32} H_{50} N O_9$, da sich die Weigelin'sche Formel nicht mit den von ihnen ausgeführten Analysen namentlich der Gold- und weiter auch der Platin- und Quecksilberdoppelverbindung in Einklang bringen lässt.

E. Schmidt und Köppen's Formel wurde in der jüngsten Zeit im Wesentlichen bestätigt durch zwei englische Chemiker, Wright und Luff[2]), die die Gesammtalkaloide des Sabadillsamens einer erneuten Untersuchung unterwarfen. Von der Annahme ausgehend, dass die Veratrumbasen eine der der Aconitalkaloide ähnliche leichte Zersetzbarkeit besitzen könnten, suchten sie, ganz im Gegen-

1) Liebig Annalen, 185, 224.

2) Chem. Soc. J. XXXIII. 328, Separatabz.; Fittica Jahrb. 1878, 905; Arch. d. Pharm. 1879 (1) 469; Jahresb. d. Fortschr. d. Pharm. 1878, 57.

satze zu den bisher zur Darstellung des Veratrin's gebräuchlichen Verfahren, aus dem Sabadillsamen Basen zu isoliren unter Anwendung von Abscheidungsmitteln, die sich bei den erwähnten Alkaloiden als möglichst indifferent erwiesen hatten, wie Aether, Benzolin (?), Weinsäure und Soda. Auf diese Weise erhielten sie drei Alkaloide, von denen jedoch nur zwei für den Zweck meiner Arbeit in Betracht kommen, die verschiedene Zusammensetzung zeigten und verschiedene Spaltungsprodukte lieferten, nämlich:

1. ein amorphes Alkaloid von der Zusammensetzung: $C_{37}H_{53}NO_{11}$, das ein krystallisirbares Sulfat und Hydrochlorat bildet, sich bei der Behandlung mit alkoholischer Kalilauge in Veratrumsäure und eine neue Base, Verin, nach der Gleichung:

$$C_{37}H_{53}NO_{11}+H^2O=C_9H_{10}O_4+C_{28}H_{45}NO_8$$

spaltet, und das sie für identisch halten mit dem von Couerbe isolirten Alkaloid und daher „Veratrin" benennen;

2. das Merck'sche Veratrin, von ihnen „Cevadin" genannt, von der Zusammensetzung $C_{32}H_{49}NO_9$, das bei obiger Spaltung Methylcrotonsäure (Cevadinsäure) und eine neue Base „Cevin" liefert nach der Gleichung:

$$C_{32}H_{49}NO_9+H^2O=C_5H_8O_2+C_{27}H_{43}NO_8.$$

Wright und Luff betrachten nun das käufliche Veratrin, da sie bei seiner Verseifung sowohl Veratrumsäure, wie auch Methylcrotonsäure erhielten, als ein Gemenge obiger beiden Alkaloide, in dem die amorphe Base die krystallisirbare an der Krystallisation verhindert; sie halten ferner die Annahme, dass im käuflichen Veratrin isomere Modifikationen enthalten seien, für durchaus nicht geboten und sehen die von Weigelin, E. Schmidt und Köppen beschriebene wasserlösliche Modifikation des Veratrin's als Basengemische, Zersetzungsprodukte und Salze an, die bei den Operationen der Abscheidung durch theilweise Verseifung oder auch bei längerer Berührung der Basen mit Wasser gebildet werden.

Das käufliche Veratrin auf ihr „Veratrin und Cevadin" eingehend zu prüfen haben die englischen Forscher unterlassen; ich habe es daher in Anbetracht dessen, dass das

Veratrin des Handels seit einer langen Reihe von Jahren in der Medizin und Pharmacie einen nicht unwesentlichen Platz einnimmt, auf Anregung des Herrn Prof. E. Schmidt unternommen, die drei oben erwähnten Modifikationen desselben einer neuen Untersuchung zu unterziehen und zwar hauptsächlich in Bezug auf ihre Spaltungsprodukte, um so einestheils die Verschiedenheiten, die sich in den Ansichten von Weigelin, E. Schmidt und Köppen auf der einen Seite und Wright und Luff auf der andern Seite über die Zusammensetzung des käuflichen Veratrin's zeigen, aufzuklären, anderntheils aber auch eine genauere Kenntniss der Beziehungen zu erhalten, in welchen jene Modifikationen zu einander stehen.

Den Namen „krystallisirtes Veratrin“ für die Merck'sche Base werde ich im Folgenden beibehalten. Wright und Luff glauben zwar, dass das Couerbe'sche Veratrin auf die Bezeichnung „Veratrin“ ältere Ansprüche hat, allein sie scheinen mir nur mangelhafte Beweise dafür beizubringen, dass die von ihnen „Veratrin“ genannte Base dieselbe ist, die Couerbe in Händen hatte. Obwohl nämlich Couerbe sein Veratrin nach einem Verfahren isolirt hat, von dem man, wenn die Veratrumalkaloide wirklich so leicht zersetzbar sind, wie Wright und Luff meinen, wohl annehmen muss, dass es am leichtesten Zersetzungsprodukte hätte hervorrufen können, wie Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und Reinigung durch Zusatz von Salpetersäure, so haben die englischen Forscher es dennoch unterlassen, ihre Base auch nach Couerbe's Verfahren zu isoliren und beide zu vergleichen! Der einzige Umstand, der für ihre Annahme spricht, ist die Thatsache, dass sie sowohl, wie Couerbe eine amorphe Basis aus dem Sabadillsamen erhalten haben, die ein krystallisirbares Sulfat und Hydrochlorat bildet; die beiderseitigen analytischen Daten, sowie die Schmelzpunkte der Basen stimmen dagegen nicht mit einander überein. Allein selbst wenn beide Basen identisch sind, so halte ich dafür, dass man aus Pietätsgründen gegen einen einzigen Forscher nicht berechtigt ist, einem wohl krystallisirbaren Körper, der den alkaloidischen Hauptbestandtheil des Sabadillsamens ausmacht, und unter

dem Namen „Veratrin“ schon seit sechsundzwanzig Jahren von verschiedenen Forschern beschrieben und untersucht worden ist, diesen Namen zu nehmen und damit einen anderen, in sehr geringer Menge in demselben Pflanzentheile vorkommenden, nur wenig charakterisirten Körper zu belegen. Berücksichtigt man ferner, dass der Name „Veratrin“ auch für den seit einer langen Reihe von Jahren in der Medizin und Pharmacie angewendeten, äusserlich amorphen Körper eingebürgert ist, so möchte es, in Anbetracht der eminent toxischen Wirkung dieses Mittels, geradezu bedenklich erscheinen, mit diesem Namen noch einen andern, ebenfalls amorphen Körper zu bezeichnen; es könnte damit leicht für eine spätere Zukunft die Veranlassung gegeben werden zu einer Namensverwechselung, die unter Umständen ähnliches Unheil hervorrufen könnte, wie in jüngster Zeit die zwischen deutschem und englischem Aconitin!

B. Darstellung der verschiedenen Veratrin-Modifikationen.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung der verschiedenen Veratrinmodifikationen verwendete ich, entsprechend meiner obigen Auseinandersetzung käufliches, als „purissimum“ bezeichnetes, zum arzneilichen Gebrauche bestimmtes Veratrin, das theils von G. Merck in Darmstadt, theils von H. Trommsdorff in Erfurt bezogen worden war. Mir gelang es jedoch nicht, wie E. Schmidt und Köppen, ein Veratrin zu erhalten, welches die Bezeichnung „purissimum“ in der That verdient, d. h. der Anforderung der deutschen Reichspharmakopoe, in Aether vom spec. Gewicht 0,728 vollkommen löslich zu sein, genügt hätte: das Trommsdorff'sche Präparat zeigte im Gegentheil schon durch seine in's Graue spielende Farbe eine Verschiedenheit von denjenigen, welche die erwähnten beiden Forscher zur Zeit ihrer Untersuchung sowohl selbst dargestellt, als auch aus fünf verschiedenen Quellen bezogen hatten, denn

diese Veratrine waren nach ihrer Angabe blendend weisse Massen gewesen. Beim Uebergiessen desselben mit officinellem Aether blieb denn auch eine sehr reichliche Menge — ca. 15 % des angewandten Veratrin's — einer dunkelbraunen, harzartigen Substanz ungelöst. Dasselbe Verhalten zeigte ein etwa ein Jahr später, als das erstere, von derselben Firma bezogenes Präparat, dagegen blieb beim Auflösen eines kurze Zeit darauf erhaltenen Veratrin's in Aether nur wenig einer pulverförmigen Masse zurück; während jedoch bei den ersten beiden Präparaten wenigstens durch absoluten Alkohol eine vollständige Lösung zu erzielen war, so waren in letzterem auch hierdurch fremdartige Bestandtheile nachzuweisen. Das Merck'sche Veratrin war von weisser Farbe, in Alkohol völlig löslich, hinterliess aber ebenfalls bei der Behandlung mit Aether eine Substanz in Form eines harzartigen Gerinnsels, jedoch bedeutend weniger als die ersten beiden, Trommsdorff'schen Veratrine.

Jenen erwähnten, in Aether unlöslichen Bestandtheil letzterer Präparate, der sich nach dem Trocknen als vollkommen und leicht auflöslich in Wasser erwies, glaubte ich nach diesen seinen Eigenschaften als Weigelin's Sabadillin[1]) ansprechen zu müssen, von dem der erwähnte Forscher angiebt, dass es neben Sabatrin häufig dem käuflichen Veratrin beigemengt sei, und das auch Huebschmann[2]) in einem solchen Präparate gefunden hat, allein mir gelang es nicht, dasselbe aus Benzol — Weigelin giebt an, dass das Sabadillin, aus „Benzin" krystallisirt, lange Nadeln bilde; in Petroleumbenzin erwies sich die Substanz jedoch kaum löslich — in Krystallen zu erhalten. Die Zahlen, die ich durch die Analyse[3]) für den bei 100° getrockneten Körper ermittelte,

---

1) Jahresb. über d. Fortschr. d. Pharm. 1871, 26.

2) Husemann, Pflanzenstoffe. 1882. 383.

3) Sämmtliche, im Folgenden angeführten Analysen sind, wenn nicht anders angegeben, in der Weise ausgeführt, dass die Substanz mit Kupferoxyd gemengt im Schnabelrohr verbrannt wurde, sodann Luft durch das Rohr gesogen, Sauerstoff hierdurch geleitet und letzterer wieder durch Luft verdrängt wurde.

kommen dagegen denen, welche Weigelin's[1]) Sabadillin-Formel verlangt, ziemlich nahe:

1. 0,2346 gr Substanz lieferten 0,1796 H^2O und 0,5348 CO^2.
2. 0,192 gr Substanz lieferten 0,1424 H^2O und 0,4382 CO^2.
3. 0,3032 gr Substanz lieferten 0,0684 Pt.

In 100 Theilen:				Weigelin's Sabadillin-Formel verlangt:
	I.	II.	III.	
C =	62,17	62,24	—	61,96
H =	8,50	8,24	—	8,31
N =	—	—	3,20	3,52

Ich untersuchte diesen Körper, da er mir in sonstiger Beziehung für den Zweck meiner Arbeit gleichgültig erschien, nur noch so weit, als nöthig war, um zu zeigen, dass er nicht identisch ist mit dem später zu erwähnenden veratrumsauren Veratroin, worauf obige Zahlen ebenfalls hindeuten könnten, indem ich die Lösung desselben mit verdünnter Schwefelsäure im Ueberschuss versetzte, nach einigem Stehen mit Aether ausschüttelte und letzteren im Wasserbade abdestillirte. Ich vermochte jedoch auf diese Weise keine Veratrumsäure daraus zu eliminiren.

Um nun in den Besitz eines tadellosen Ausgangsmateriales zu gelangen, löste ich das erwähnte käufliche Veratrin in officinellem Aether, schied die Lösung durch Filtration vom Ungelösten, wusch letzteres nur wenig mit Aether aus und destillirte diesen im Wasserbade ab. Das so zurückbleibende Veratrin gab auch an kochendes Wasser nur Wenig ab, erwies sich daher auch als frei von Weigelin's Sabatrin. Der Schmelzpunkt lag bei 144°.

Die Analyse dieses reinen, officinellen Veratrin's ergab folgende, mit denen, die E. Schmidt und Köppen für ihr Ausgangsmaterial gefunden haben, genügend übereinstimmende Zahlen:

1) 0,158 gr Substanz lieferten 0,3732 CO^2 und 0,1198 H^2O
2) 0,2554 „ „ „ 0,6026 CO^2 „ 0,2002 H^2O
3) 0,5022 „ „ „ 0,0919 Pt.
4) 0,3795 „ „ „ 0,0644 Pt.

In 100 Theilen:				
	I.	II.	III.	IV.
C =	64,42	64,35	—	—
H =	8,42	8,71	—	—
N =	—	—	2,59	2,41

1) Dragendorff, Beiträge z. ger. Chemie, 1872, 94.

Bei der Darstellung der einzelnen Veratrinmodifikationen befolgte ich das von E. Schmidt und Köppen angegebene, auf der Schwerlöslichkeit des krystallisirten Veratrin's in verdünntem Alkohol beruhende Verfahren mit einer Abänderung, die ich einer Privatmittheilung des Herrn Prof. E. Schmidt verdanke, und die eine weit grössere Ausbeute an krystallisirtem Veratrin ermöglichte, als das ursprüngliche Verfahren. Ich löste das durch Aether, wie oben angegeben, gereinigte käufliche Veratrin in absoluten Alkohol in einem grösseren Becherglase, erwärmte die Lösung im Wasserbade auf etwa 60—70°, liess sodann unter Umrühren so viel warmes Wasser in dünnem Strahle zufliessen, dass die Flüssigkeit eine dauernde Trübung annahm, nahm letztere durch Zusatz von wenig Alkohol wieder fort und dampfte die Gesammtmasse bei derselben Temperatur im Becherglase langsam ein. Hierbei schied sich schon nach kurzer Zeit die krystallisirbare Modifikation des Veratrin's in nahezu reinem Zustande aus. Fing die Flüssigkeit von sich ausscheidender, harzartiger Modifikation an trübe zu werden, so goss ich erstere schleunigst von den Krystallen ab, befreite diese noch durch Absaugen und Nachwaschen mit wenig verdünntem Alkohol von der braunen Lösung, versetzte diese wiederum mit Alkohol bis zur verschwindenden Trübung und suchte durch Eindampfen bei oben angegebener Temperatur eine nochmalige Abscheidung von Krystallen zu erreichen, die auch wiederum reichlich vor sich ging. Durch öfteres Wiederholen dieser Operation erhielt ich bei drei Darstellungen — ich verarbeitete jedes Mal 250,0 gr, im Ganzen 1 kg käuflichen Veratrin's — jedes Mal etwa $33^1/_3$% des angewendeten, käuflichen Veratrin's an krystallisirtem Veratrin, während R. Köppen[1]) nach seinem Verfahren nur 5—6% davon erlangen konnte. Das auf diese Weise ausgeschiedene, krystallisirte Veratrin war so rein, dass meist ein einmaliges Umkrystallisiren genügte, um blendend weisse Nadeln daraus zu erzielen.

Sobald sich eine Abscheidung von krystallisirtem Veratrin bei obigem Verfahren nicht mehr bemerkbar machte,

1) R. Köppen, Zur Kenntniss der Alkaloide des Sabadillsamens mit besonderer Berücksichtigung des Veratrins. Dissertation, 1876.

dunstete ich die Flüssigkeit nach E. Schmidt und Köppen's Angabe bei 60—70° so weit ein, dass kein Geruch nach Alkohol mehr wahrzunehmen war und die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt werden konnte, ohne dass irgend eine Abscheidung erfolgte. Die so erhaltene, über der ausgeschiedenen, harzartigen Veratrinmodifikation stehende, intensiv gefärbte Lösung, die demnach das sogenannte wasserlösliche Veratrin enthalten musste, wurde im Vacuum über Schwefelsäure verdunstet.

Die amorphe, harzartige Veratrinmodifikation etwa durch Wasser, wie Weigelin angiebt, in Lösung zu bringen gelang mir ebensowenig, wie Merck, E. Schmidt und Köppen; bei längerer Berührung mit Wasser wurde sie nur allmählich bröcklich und zuletzt vollkommen feinpulverig. In diesem Zustande wurde sie nach wiederholtem Ausziehen mit Wasser getrocknet.

C. Verhalten des Veratrin's gegen alkoholische Barythydratlösung.

a. Krystallisirte Veratrinmodifikation.

Das nach der erwähnten Darstellungsweise erhaltene, krystallisirte Veratrin bildete concentrisch gruppirte, anfangs vollständig durchsichtige, bald jedoch undurchsichtig werdende Nadeln, die bei 205° schmolzen. Die Analyse des bei 100° getrockneten Körpers lieferte folgende Zahlen:

1) 0,235 gr Substanz ergaben 0,5552 CO^2 und 0,1811 H^2O.
2) 0,2584 „ „ „ 0,6112 CO^2 „ 0,1954 H^2O.
3) 0,2654 „ „ „ 0,6301 CO^2 „ 0,202 H^2O.
4) 0,1148 „ „ „ 0,2732 CO^2 „ 0,0864 H^2O.
5) 0,2154 „ „ „ 0,044 Pt.
6) 0,2436 „ „ „ 0,0482 Pt.

In 100 Theilen:

	I	II	III	IV	V	VI
C =	64,43	64,51	64,75	64,90	—	—
H =	8,56	8,40	8,46	8,36	—	—
N =	—	—	—	—	2,89	2,80.

Wie ich bereits zu Anfang meiner Arbeit erwähnte, acceptirten E. Schmidt und Köppen die von Weigelin für das krystallisirte Veratrin aufgestellte Formel

$$C_{104}H_{172}N_2O_{30}$$

nicht, obwohl sie die analytischen Daten hinsichtlich dieses Körpers im Grossen und Ganzen bestätigten, weil sich dieselben mit den von ihnen ausgeführten Analysen der Gold-, Platin- und Quecksilberdoppelverbindungen nicht in Einklang bringen lassen, sondern bezeichneten als einfachsten Ausdruck ihrer gefundenen Werthe die Formel $C_{32}H_{50}NO_9$. Da nun aber letztere dem Gesetz der paaren Atomzahlen nicht entspricht, so musste diese Formel, die sonst sowohl zu den Merck'schen, wie auch zu den Weigelin'schen Analysen in befriedigender Uebereinstimmung ist, sollte sie acceptabel sein, dadurch mit jenem Gesetze in Einklang gebracht werden, dass man sie zu: $C_{32}H_{51}NO_9$ oder auch zu: $C_{32}H_{49}NO_9$ abänderte. In der That wurde auch erstere Formel von Hesse[1]), der das darauf bezügliche, analytische Material zusammenstellte und verglich, zur Annahme vorgeschlagen, letztere dagegen von Wright und Luff auf Grund ihrer Analysen angenommen. Mir selbst erscheint die von Wright und Luff angegebene Abänderung der E. Schmidt und Köppen'schen Formel die richtigere zu sein und zwar aus folgendem Grunde: Das krystallisirte Veratrin eignet sich nicht zur Verbrennung im offnen Rohre, da dasselbe erst bei hoher Temperatur schmilzt, durchaus nicht vorher zusammensintert, dann aber sich sehr stark aufbläht, so dass die Regulirung des Ganges sehr schwierig wird, und befriedigende Resultate nach dieser Methode nur spärlich zu erhalten sind. Daher sind sowohl die von E. Schmidt und Koeppen, wie auch von mir vorgenommenen Analysen im Schnabelrohre ausgeführt, und es sind demnach die für den Wasserstoff gefundenen Zahlen höher, die für den Kohlenstoff ermittelten Werthe niedriger, als die wirklichen. Vergleicht man nun darauf hin die Daten von E. Schmidt und Koeppen — Weigelin hat

1) Liebig Annalen 192. 186.

nur eine einzige Analyse ausgeführt — mit denen von Wright und Luff und mit den meinigen, so zeigt es sich, dass die Mehrzahl der Analysen für die Formel $C_{32}H_{49}NO_9$ spricht. Folgende Zusammenstellung wird dies illustriren:

E. Schmidt und Koeppen.

C =	64,85	64,39	64,27	64,59	64,77	64,58	64,95
H =	8,56	8,81	8,58	8,68	8,77	8,31	8,61
N =	2,82	2,61	2,56	—	—	—	—

Wright und Luff:

C =	64,49	64,88	64,46	65,06
H =	8,50	8,56	8,62	8,62
N =	2,34	2,28	—	—

Von mir gefunden:

C =	64,43	64,51	64,75	64,90
H =	8,56	8,40	8,46	8,36
N =	2,89	2,80	—	—

Die Formel

	$C_{32}H_{50}NO_9$	$C_{32}H_{51}NO_9$ verlangt:	$C_{32}H_{49}NO_9$
C =	64,86	64,75	64,97
H =	8,61	8,61	8,29
N =	2,36	2,36	2,37

Das Gold-Doppelsalz des krystallisirten Veratrins, das einzige krystallisirbare Salz desselben, eignet sich zur Entscheidung obiger Frage nicht, weil bei demselben die Abweichung in den bezüglichen Werthen eine zu geringe ist. Von diesem Gold-Doppelsalze, das zuerst von Merck dargestellt und analysirt und weiter auch von Weigelin, der den Goldgehalt jedoch viel zu hoch — zu 23,12% — fand, E. Schmidt und Koeppen untersucht worden ist, geben Wright und Luff an, dass dasselbe mit zwei Molekülen Wasser krystallisire, eine Angabe, die sich bei ersteren Forschern nicht findet. Ich habe dies Veratringoldchlorid nach Merck's Vorschrift bereitet und auf Krystallwassergehalt untersucht, habe jedoch, obwohl ich dieses Salz wiederholt darstellte und stets sofort nach dieser Richtung hin prüfte, keine Regelmässigkeit hinsichtlich des Wassergehaltes finden können. Die Uebereinstimmung der einen Wasserbestimmung, welche Wright und Luff vornahmen,

mit der theoretischen, auf zwei Moleküle berechneten Menge ist daher nur dem Zufalle zuzuschreiben.

Folgende analytische Daten mögen dies veranschaulichen; um sicher zu sein, dass beim Erhitzen des Golddoppelsalzes auf 100° nur Wasser entwichen war, habe ich bei den ersten beiden Bestimmungen die zurückbleibende Substanz der Elementaranalyse unterworfen, bei den übrigen durch Glühen den Goldgehalt bestimmt:

1) 0,2153 gr lufttrockner Substanz erlitten beim Trocknen bei 100° eine Gewichtsabnahme von 0,0072. Die zurückbleibenden 0,2081 gr lieferten bei der Verbrennung im offnen Rohre mit Sauerstoff, Luft und chromsauren Blei 0,313 CO^2, 0,102 H^2O und 0,0447 Au.
2) 0,2453 gr verloren beim Trocknen 0,0088 H^2O; die zurückbleibenden 0,2365 gr lieferten in gleicher Weise verbrannt 0,3528 CO^2, 0,1147 H^2O und 0,0501 Au.
3) 0,2805 gr Substanz verloren beim Trocknen 0,0094 H^2O; beim Glühen blieben zurück 0,0569 Au.
4) 0,4574 gr Substanz verloren beim Trocknen 0,022 H^2O; beim Glühen blieben zurück 0,0913 Au.
5) 0,0982 gr Substanz verloren beim Trocknen 0,0032 H^2O; beim Glühen blieben zurück 0,0204 Au.
6) 0,1884 gr Substanz verloren beim Trocknen 0,0094 H^2O; beim Glühen blieben zurück 0,038 Au.

Auf 100 Theile (C, H und Au auf wasserfreie Substanz) berechnet:

	I	II	III	IV	V	VI
H^2O =	3,34	3,59	3,35	4,81	3,26	4,99
C =	41,02	40,68	—	—	—	—
H =	5,44	5,39	—	—	—	—
Au =	21,48	21,18	20,99	20,97	21,47	21,23

Die Formel: $C_{32}H_{49}NO_9$, HCl, Au Cl^3 verlangt:

C = 41,26
H = 5,37
Au = 21,12

Die Formel: $C_{32}H_{49}NO_9$, HCl, Au Cl^3 + $2H^2O$ verlangt 3,71 % H^2O.

Um die bei der Spaltung des krystallisirten Veratrins auftretenden Zersetzungsprodukte kennen zu lernen, verfuhr ich folgendermassen:

Eine gewogene Menge desselben, etwa 15,0, wurden in einem Kolben mit dem zehnfachen Gewichte einer heiss bereiteten und heiss filtrirten Lösung von Barythydrat, dessen Einwirkung auf das Alkaloid mir weniger tief zu werden, vor allen Dingen weniger harzartige Beiprodukte zu bilden versprach, als die von Wright und Luff ange-

wandte alkoholische Kalilauge, in Alkohol und Wasser zu gleichen Theilen übergossen, mit wenig heissem Alkohol versetzt, bis sich die Gesammtmenge des krystallisirten Veratrins in der Flüssigkeit gelöst hatte und sodann, nachdem der Kolben mit Rückflusskühler versehen war, sechs Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Die Reaktionsflüssigkeit wurde darauf durch Erwärmen vom Alkohol befreit, nach dem Erkalten mit Salzsäure übersättigt und wiederholt mit Aether ausgeschüttelt.

Die ätherischen Auszüge hinterliessen beim freiwilligen Verdunsten ziemlich gross ausgebildete Tafeln von eigenthümlichem Geruche. Zur Reinigung wurden die Krystalle in einem Kolben, der mit einem warmes Wasser enthaltenden Kühler verbunden war, der Destillation mit Wasser unterworfen, wobei sich die Säure im geschmolzenen Zustande auf der Oberfläche des Destillates ansammelte, um nach dem Erkalten desselben als schneeweisse Masse darauf zu schwimmen. Aus der darunter befindlichen Lösung der Säure wurde dieselbe durch Neutralisation mit Natronlauge, Eindampfen zur Trockne, Ansäuern mit Salzsäure, Ausschütteln mit Aether und freiwilliges Verdunsten des letzteren gewonnen. Der Schmelzpunkt der Säure wurde bei 44,9° gefunden; die Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Körpers ergab folgende Zahlen:

1) 0,2154 gr Substanz lieferten bei der Verbrennung im offnen Rohr mit Kupferoxyd und Luft 0,4744 CO^2 und 0,157 H^2O.
2) 0,2451 gr Substanz lieferten in gleicher Weise verbrannt 0,5382 CO^2 und 0,1737 H^2O.

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet für $C_5H_8O_2$
C =	60,06	59,89	60,00
H =	8,10	7,87	8,00.

Diese Daten, im Verein mit den Eigenschaften des Körpers beweisen zur Genüge, dass die bei der Verseifung des krystallisirten Veratrins entstehende Säure eine der beiden bekannten Säuren von der Zusammensetzung $C_5H_8O_2$ ist; der gefundene Schmelzpunkt lässt jedoch keinen Zweifel darüber, dass bei diesem Vorgange nicht Methylcrotonsäure, wie Wright und Luff angeben, sondern ihr Isomeres, die

Angelicasäure gebildet wird. Allerdings haben Wright und Luff den Schmelzpunkt ihrer Säure zu 64—65° gefunden, allein sie haben diese Bestimmung mit einer Säure ausgeführt, welche sie vorher bei 185—190° destillirt hatten, bei einer Temperatur demnach, bei deren längerer Einwirkung es nach E. Demarçay[1]) gelingt, die Angelicasäure vollständig in Methylcrotonsäure überzuführen! Wright und Luff müssen sogar eine vollkommen reine Methylcrotonsäure in Händen gehabt haben, da nach E. Schmidt und Berendes[2]) nur diese bei 64° schmilzt. Es erklärt sich nunmehr auch leicht, weshalb es den beiden Forschern nicht gelang, das Baryumsalz ihrer Säure krystallisirt zu erhalten; sie hatten diesen Versuch nach ihrer Angabe mit einer Substanz unternommen, welche nur durch Destillation mit Wasser gereinigt, also noch Angelicasäure war. Das Baryumsalz der Angelicasäure gelang auch mir nicht krystallisirt zu erhalten, ich vermochte es nur in Form einer krystallinischen Masse zu gewinnen; das der Methylcrotonsäure dagegen krystallisirt leicht und schön. Hätten die beiden englischen Forscher dieselbe Substanz, welche sie zur Darstellung des Baryumsalzes verwendeten, zur Bestimmung des Schmelzpunktes benutzt, so wären sie zu anderen Resultaten gelangt!

Die durch Aether in saurer Lösung von der Angelicasäure befreite Flüssigkeit wurde mit verdünnter Kalilauge alkalisch gemacht und mit Aether so lange ausgeschüttelt, als letzterer beim Verdunsten noch einen Rückstand hinterliess. Von den vereinigten ätherischen Auszügen wurde sodann der Aether im Wasserbade abdestillirt, und der hierbei verbleibende Rückstand durch Auflösen in verdünnter Salzsäure, Filtriren vom Ungelösten, Versetzen mit verdünnter Kalilauge und nochmaliges Ausschütteln mit Aether gereinigt. Die so zurückbleibende Substanz, die ich, um die Beziehung zu der von Wright und Luff gefundenen, Cevin genannten Basis anzudeuten, mit dem Namen Cevidin bezeichnen will, stellte nach dem Trocknen und Zerreiben ein gelblich-weisses Pulver dar von alkalischer Reaktion

1) Comptes rend. LXXXIII. 906.
2) Liebig, Annalen 191. 109.

und eigenthümlich süsslichem Geruche. Von dem später zu beschreibenden Veratroin, sowie vom Veratrin überhaupt unterscheidet es sich schon äusserlich dadurch, dass sein Staub keine Einwirkung auf die Schleimhäute der Nase und des Mundes ausübt, wie sie jenen Substanzen in so hohem Grade eigenthümlich ist. Der Schmelzpunkt der Base liegt zwischen 182—185°. In Wasser ist das Cevidin leicht löslich zu einer goldgelben Flüssigkeit, die sich beim Erwärmen trübt, beim Erkalten aber wieder klar wird, es ist ferner leicht löslich in Chloroform und Amylalkohol, etwas weniger leicht in Aether, schwerer in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Petroleumbenzin; aus keinem dieser Lösungsmittel gelang es mir jedoch dasselbe zur Krystallisation zu bringen. Ebensowenig vermochte ich das chlorwasserstoffsaure, schwefelsaure, salpetersaure, essigsaure und angelicasaure Salz, dargestellt durch Neutralisation der betreffenden Säure mit der Basis und Verdunsten der erhaltenen Flüssigkeit über Schwefelsäure, in Krystallen zu erhalten. Alle diese Salze bilden amorphe, harzartige Massen, die in Wasser leicht löslich sind.

Beim Kochen mit rauchender Salzsäure, beim Anreiben mit koncentrirter Schwefelsäure und bei der Behandlung mit dem von Nagelvoort[1]) modificirten Fröhde'schen Reagens[2]) (sulfo-molybdaensaures Ammonium) verhält sich Cevidin genau so, wie krystallisirtes Veratrin; dagegen zeigt es nicht die von Weppen[3]) zur Erkennung des Veratrins empfohlene Schneider'sche Reaktion[4]). Während nämlich das krystallisirte Veratrin beim Verreiben mit wenig Rohrzucker und einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure eine intensiv gelbgrüne Färbung annimmt, die bald in Hellgrün, dann in Dunkelgrün und zuletzt in ein prachtvolles, sehr beständiges Blau übergeht, zeigt das Cevidin bei gleicher Behandlung nur eine röthlich-braune Färbung. Gleiche Reaktionen wie beim krystallisirten Veratrin

1) Arch. Pharm. [3] IX. 252.
2) Arch. Pharm. [2] CXXVI. 54.
3) Arch. Pharm. [3] V. 112.
4) Fittica. Jahresbericht 1872. 747.

traten ferner ein beim Versetzen der Lösung des Cevidin's mit folgenden, allgemeinen Alkaloidreagentien: Jod-Jodkalium, Phosphomolybdaensäure, Phosphowolframsäure, Quecksilberjodid-Jodkalium, Cadmiumjodid-Jodkalium, Gerbsäure, Pikrinsäure, Platinchlorid-Chlorwasserstoff, Wismuthjodid-Jodkalium und Quecksilberchlorid. Die Analyse des bei 100° getrockneten Körpers ergab folgende Zahlen:

1) 0,2708 gr Substanz lieferten 0,611 CO^2 und 0,2134 H^2O.
2) 0,293 „ „ „ 0,6594 „ „ 0,227 „
3) 0,257 „ „ „ 0,5793 „ „ 0,1968 „
4) 0,2428 „ „ „ 0,5484 „ „ 0,183 „
5) 0,2206 „ „ „ 0,4993 „ „ 0,1684 „
6) 0,2454 „ „ „ 0,554 „ „ 0,1874 „
7) 0,2466 „ „ „ 0,5579 „ „ 0,1848 „
8) 0,2678 „ „ „ 0,6062 „ „ 0,202 „
9) 0,39 „ „ „ 0,0741 Pt.
10) 0,5132 „ „ „ 0,1004 „
11) 0,291 „ „ „ 0,0569 „
12) 0,3038 „ „ „ 0,0569 „

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C =	61,53	61,38	61,47	61,60	61,73	61,57
H =	8,75	8,61	8,51	8,37	8,48	8,48
N =	—	—	—	—	—	—

	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.	XII.
C =	61,70	61,73	—	—	—	—
H =	8,33	8,38	—	—	—	—
N =	—	—	2,69	2,77	2,77	2,65

Diese Zahlen führen für das Cevidin zu der Formel: $C_{27}H_{45}NO_9$, welche verlangt:

C = 61,48
H = 8,54
N = 2,66
O = 27,32.

Der Vorgang bei der Spaltung des krystallisirten Veratrin's wird daher durch folgende Gleichung veranschaulicht:

$$C_{32}H_{49}NO_9 + 2H^2O = C_5H_8O_2 + C_{27}H_{45}NO_9.$$

Neben dieser, der Hauptreaktion, verlaufen jedoch noch andere Nebenreaktionen. So wird dabei Kohlensäureanhydrid abgespalten, was sich beim Ansäuern der Reaktionsflüssigkeit bemerkbar macht und Substanzen von niedrigerem Kohlenstoffgehalte in geringer Menge gebildet, wie folgende

Analysen, die mit dem nach dem einmaligen Ausschütteln mit Aether erhaltenen Produkte ausgeführt wurden, zeigen:

1) 0,2343 gr Substanz ergaben 0,387 CO^2 und 0,1342 H^2O.
2) 0,363 „ „ „ 0,5988 „ „ 0,1982 „
3) 0,3069 „ „ „ 0,0523 Pt.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.
C =	45,04	44,99	—
H =	6,36	6,07	—
N =	—	—	2,41.

Vergleicht man die Angaben, welche Wright und Luff über die Zusammensetzung der durch Spaltung des krystallisirten Veratrin's entstehenden Base, der sie den Namen Cevin gegeben haben, machen, mit obigen von mir erlangten Resultaten, so zeigt sich hierbei eine bemerkenswerthe Verschiedenheit. Die beiden englischen Chemiker geben nämlich dieser Base die Formel: $C_{27}H_{43}NO_8$ auf Grund einer einzigen Analyse, nämlich folgender:

		Berechnet für $C_{27}H_{43}NO_8$:
C = 63,96	—	63,65
H = 8,52	—	8,45
N = 2,73	2,81	2,75.

Sie denken sich daher die Spaltung des krystallisirten Veratrin's im Sinne folgender Gleichung vor sich gehend:

$$C_{32}H_{49}NO_9 + H^2O = C_5H_8O_2 + C_{27}H_{43}NO_8.$$

Der Grund dieser Verschiedenheit scheint wir, wenn die Kohlenstoffbestimmung richtig ist, in der Art und Weise zu liegen, wie diese Forscher ihre Substanzen aus der Reaktionsflüssigkeit isolirten. Sie schieden nämlich aus dieser mit Schwefelsäure angesäuerten Flüssigkeit zunächst die Angelicasäure durch Destillation mit Wasser ab und schüttelten dann die alkalisch gemachte Masse mit Amylalkohol aus. Nun sind aber die Mineralsäuren durchaus nicht ohne Einwirkung auf das Veratrin und die aus ihm entstandenen Basen — Wright und Luff sprechen ja selbst von der leichten Zersetzbarkeit der Veratrumbasen —, und es ist daher wohl erklärlich, dass durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure hier eine Abspaltung von Wasser eingetreten ist. Wright und Luff's Cevin ist demnach, unter der Voraussetzung, dass die von ihnen beigebrachten Zahlen der einen

Analyse den thatsächlichen Verhältnissen wirklich entsprechen, nicht das ursprüngliche Spaltungsprodukt des krystallisirten Veratrin's, sondern erst aus diesem entstanden nach der Gleichung:

$$C_{27}H_{45}NO_9 = C_{27}H_{43}NO_8 + H^2O.$$

Den Einwand, den man hiergegen erheben könnte, dass mein Cevidin noch mit jenen erwähnten, kohlenstoffärmeren Substanzen verunreinigt gewesen sei, will ich gleich durch die Angabe entkräften, dass von den oben angeführten die Analysen IV bis IX mit einer Substanz ausgeführt sind, die, nachdem für sie die Zahlen der Analysen I, II, III und XII ermittelt waren, nochmals in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Aether in alkalischer Lösung ausgeschüttelt worden ist.

Wright und Luff haben aus ihrem Cevin auch ein amorphes Quecksilberjodid-Doppelsalz bereitet und analysirt. Ich habe es unterlassen, Doppelsalze des Cevidin's, wie auch sämmtlicher später zu beschreibender, amorphen Basen zu analysiren, und zwar deshalb, weil ich wiederholentlich die Erfahrung, die auch Köppen[1]) durch analytisches Material reichlich bestätigt, gemacht habe, dass diese amorphen Veratrinabkömmlinge nicht krystallisirbare Niederschläge, besonders mit Gold-, Platin- und Quecksilberchlorid geben, die sich beim Auswaschen sofort zersetzen, so dass das Finden des mit der Theorie übereinstimmenden Gold- resp. Platin- und Quecksilbergehaltes nach meiner Ansicht nur dem glücklichen Zufalle zuzuschreiben ist, da sich durch längeres oder kürzeres Auswaschen dieser Niederschläge ganz bedeutende Unterschiede im Prozentgehalt an diesen Metallen hervorrufen lassen.

b. Wasserlösliche Veratrinmodifikation.

Wie ich bereits zu Anfang meiner Arbeit erwähnte, war es Weigelin, der zuerst die Beobachtung machte, dass beim langsamen Verdunsten einer Lösung des reinen, käuflichen Veratrins in verdünntem Weingeist in der schliesslich zurückbleibenden alkoholfreien Flüssigkeit eine Sub-

1) R. Köppen, Dissertation. 24, 25 und 29.

stanz in Lösung bleibt, die er als wasserlösliche Modifikation des Veratrin's ansah, eine Ansicht, in der er durch die Wahrnehmung, dass mit Ammoniak aus schwefelsaurer Lösung frisch gefälltes Veratrin sich beim Auswaschen mit Wasser vollständig in letzterem auflöst, und dass beide Lösungen beim Erwärmen weissliche Flocken absondern nur bestärkt werden musste. Auch E. Schmidt und Köppen haben in Rücksicht auf dies gleiche Verhalten beide Veratrinlösungen als die eines und desselben Körpers angesehen und haben daraus den Schluss gezogen, dass eine solche wasserlösliche Basis im käuflichen Veratrin, das ja in Wasser fast ganz unlöslich ist, nicht präexistirt, sondern sich immer erst bei einer der obigen Operationen bildet. Es können diese Alkaloidlösungen jedoch nicht ein und denselben Körper enthalten, da ja das krystallisirte Veratrin bei der Spaltung Angelicasäure liefert, die Basis aber, welche durch Verdunsten verdünnter, weingeistiger Lösungen des käuflichen Veratrin's erhalten wird, bei der gleichen Behandlung Veratrumsäure ergiebt, wie ich im Folgenden zeigen werde und daher als ein vom krystallisirten Veratrin vollständig verschiedenes Alkaloid betrachtet werden muss. Wright und Luff haben sich mit diesen wasserlöslichen Basen gar nicht beschäftigt; aus der Beobachtung, dass das käufliche Veratrin bei der Verseifung Angelicasäure und Veratrumsäure liefert, und dass die rohe Masse, aus der sie ihre Alkaloide abgeschieden hatten, bei wochenlanger Berührung mit Wasser schliesslich eine Substanz an letzteres abgab von harzartiger Natur, aus welcher nach dem Ansäuern durch Destillation mit Wasser Methylcrotonsäure (?) erhalten wurde, folgerten sie einfach, dass eine wasserlösliche Modifikation des Veratrin's nicht existire, und dass das dafür Angesehene aus Salzen, nämlich Zersetzungsprodukten ihres Cevadin's und Veratrin's bestehe!

Um nun zu erfahren, in wie weit diese Ansicht in Bezug auf das krystallisirte Veratrin begründet ist, d. h. ob beim Auswaschen frisch gefällten, krystallisirten Veratrin's dieses als solches in Lösung geht, oder ob hierbei eine Zersetzung desselben in ein Salz der Angelicasäure eintritt, fällte ich eine mässig verdünnte, neutrale Lösung von reinem

krystallisirten Veratrin in Salzsäure in der Kälte mit Ammoniak, brachte den entstandenen fein vertheilten, voluminösen Niederschlag auf ein Filter, wusch ihn mit kaltem, destillirten Wasser aus, bis im Filtrate weder Ammoniakgeruch zu bemerken, noch Salzsäure nachzuweisen war, verwarf die bis dahin erhaltene Lösung und wusch den Niederschlag dann weiter mit kaltem, destillirten Wasser aus, bis er vollständig vom Filter verschwunden war, sich also im Waschwasser gelöst hatte. Wird eine so bereitete Lösung gelinde erwärmt, so tritt eine Trübung ein, die beim Erkalten der Flüssigkeit wieder verschwindet; wird sie jedoch längere Zeit auf 100° erhitzt, so scheiden sich kleine, weisse Blättchen von krystallinischer Beschaffenheit, wie die Prüfung mit dem Mikroskop zeigt, ab, die sich beim Erkalten der Flüssigkeit nicht wieder auflösen und sich durch Aussehen und Schmelzpunkt als unverändertes, krystallisirtes Veratrin erweisen. Ganz frei von Alkaloid ist die darüber stehende Flüssigkeit nicht, wie eine Prüfung letzterer mit Phosphowolframsäure anzeigt, ebenso werden, wenn obige Lösung durch Eindampfen im Wasserbade zur Trockne gebracht wird und die zurückbleibenden krystallinischen Blättchen mit kaltem destillirten Wasser übergossen werden, geringe Mengen davon bei längerem Stehen wieder löslich. Wird obige Lösung im Vakuum über Schwefelsäure verdunstet, so bleibt eine durchsichtige, harzartige Masse zurück, die sich bei einigem Stehen in Wasser wieder klar auflöst, und deren Schmelzpunkt ebenfalls auf krystallisirtes Veratrin deutet. Eine grössere Menge obiger Lösung des krystallisirten Veratrin's säuerte ich mit verdünnter Schwefelsäure an und unterwarf sie in einem Kolben der Destillation; ich vermochte jedoch weder zu Anfang, als die Flüssigkeit noch ungefärbt war, noch zu Ende der Destillation, als die überschüssige Schwefelsäure in Folge ihrer Einwirkung auf die Basis die Flüssigkeit roth gefärbt hatte, Angelicasäure im Destillate zu bemerken.

Ich glaube, dass diese Thatsachen vollständig genügen, um zu beweisen, dass das krystallisirte Veratrin, wenn es sich im frisch gefällten Zustande in Wasser löst, hierbei durchaus keine Zersetzung erleidet, sondern dass es diese

Löslichkeit nur der feinen Vertheilung verdankt, in der es sich hierbei befindet. Es ist ja möglich, dass bei längerem Stehen sich in einer solchen Lösung eine Zersetzung in dem von Wright und Luff angegebenen Sinne vollzieht; jedenfalls tritt diese dann aber erst nach sehr langer Zeit auf, denn eine solche, drei Wochen lang in offener Schale bei Zimmertemperatur aufbewahrte Lösung verhielt sich genau ebenso, wie die frisch bereitete. In diesem Zustande feiner Vertheilung, der auch die Löslichkeit der durch Verdunsten im Vakuum erhaltenen Masse bedingt, besitzt das krystallisirte Veratrin die Eigenschaft, sich in kaltem Wasser leichter zu lösen, als in heissem; daher trübt sich eine Lösung desselben beim Erwärmen, wird wieder klar beim Erkalten und nimmt dieses nicht wieder auf, sobald sich die ausgeschiedenen Theilchen zu festeren Krystallblättchen vereinigt haben. Eine Lösung, die diese Erscheinungen zeigt, muss als gesättigt betrachtet werden, denn man kann dieselbe, sobald man sie mit Wasser verdünnt hat, erwärmen und im Wasserbade eindampfen, ohne dass sich eine Abscheidung eher bemerkbar macht, als das überschüssig zugesetzte Wasser verdunstet ist. Die Menge des krystallisirten Veratrin's, die sich hierbei in Lösung befindet, ist jedoch eine ausserordentlich geringe; um einen ungefähren Anhalt für die Löslichkeit zu gewinnen, liess ich eine solche Lösung mit überschüssigem, frisch gefällten, fein vertheilten, krystallisirten Veratrin bei 15° C. unter häufigem Umrühren eine Stunde lang in Berührung, filtrirte sie sodann durch ein trocknes Filter und brachte 20 ccm des Filtrates im Wasserbade zur Trockne. Der Rückstand betrug nach dem Trocknen bei 100° 0,0242; die Löslichkeit des frisch gefällten, fein vertheilten, krystallisirten Veratrin's in Wasser stellt sich demnach als 1 : 826 heraus. Ein Grund, in einer solchen Lösung des krystallisirten Veratrin's eine besondere Modifikation desselben anzunehmen, wie es Weigelin thut, ist jedenfalls nicht vorhanden, da es ja mit Leichtigkeit durch Eindampfen gelingt, aus dieser Lösung die Basis in krystallisirter Gestalt wieder abzuscheiden.

Die beim Verdunsten weingeistiger Lösungen des käuflichen Veratrin's auf die unter dem Abschnitt „Darstellung

der verschiedenen Veratrinmodifikationen“ angegebene Art erhaltene Basis stellte eine gelblich-durchscheinende, amorphe Masse, zerrieben ein gelblich-weisses Pulver dar, das in kaltem Wasser leicht löslich war. Die Analyse des bei 100° getrockneten Körpers ergab folgende Zahlen:

1) 0,3138 gr Substanz lieferten 0,7016 CO^2 und 0,2316 H^2O.
2) 0,3028 „ „ „ 0,678 „ „ 0,2252 „
3) 0,2746 „ „ „ 0,6122 „ „ 0,2022 „
4) 0,2878 „ „ „ 0,0505 Pt.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.
C =	60,98	61,07	60,80	—
H =	8,20	8,26	8,18	—
N =	—	—	—	2,49.

Vergleicht man hiermit die Angaben, welche Weigelin, E. Schmidt und Köppen über die Zusammensetzung dieser Base machen, so zeigt sich hier eine ganz bedeutende Verschiedenheit zwischen den Zahlen, die die genannten Forscher für den Kohlenstoff ermittelten und den meinigen; sie fanden nämlich die Basis folgendermassen zusammengesetzt:

	Weigelin	E. Schmidt u. Köppen.
C =	64,39	64,39
H =	8,42	9,11
N =	2,71	2,82.

Einem grösseren Gehalte der Präparate dieser Forscher an krystallisirtem Veratrin, das sich ja vermöge seiner Eigenschaft im fein vertheilten Zustande in Wasser löslich zu sein, immer bei der Darstellung der fraglichen Basis mit auflöst, konnte ich diese Verschiedenheit in den analytischen Daten nicht zuschreiben, da ja einerseits meine Basis unter Bedingungen dargestellt war, welche dieselbe Beimengung gestatten, anderseits das krystallisirte Veratrin so wenig löslich in Wasser ist, dass es hierbei gar nicht in Betracht kommen kann; ich kam daher auf die Vermuthung, dass ich hier eine Substanz vor mir hatte, der bei längerer Berührung mit Wasser eine leichte Zersetzbarkeit zukommen müsse. Da ich nun bei der Abscheidung der Basis auf diesen Umstand keine Rücksicht genommen hatte, so stellte ich dieselbe nochmals auf

die früher beschriebene Art und Weise dar, wobei ich Sorge trug die Arbeit möglichst zu beschleunigen. Die Analyse dieses Präparates ergab folgende Zahlen:

1) 0,3494 gr Substanz lieferten 0,8028 CO^2 und 0,2666 H^2O.
2) 0,4016 „ „ „ 0,9192 „ „ 0,2982 „
3) 0,237 „ „ „ 0,5454 „ „ 0,1766 „

	I.	II.	III.
C =	62,66	62,42	62,76
H =	8,48	8,25	8,28.

Diese Zahlen zeigten, dass meine obige Vermuthung richtig war; nunmehr liess sich aber auch leicht erkennen, weshalb es mir bisher nicht gelungen war, dieselben Zahlen für die Basis zu erhalten, welche die oben erwähnten Forscher dafür angeben. E. Schmidt und Köppen stellten das Alkaloid so dar, dass sie eine verdünnte weingeistige Lösung des käuflichen Veratrin's zuerst bei mässiger Wärme, so lange noch Abscheidungen erfolgten und Geruch nach Alkohol zu bemerken war, dann im Vakuum über Schwefelsäure verdunsteten, sie liessen also die Basis nur verhältnissmässige kurze Zeit mit Wasser in Berührung; ich dagegen versetzte eine solche weingeistige Lösung, sobald sich beim Verdunsten derselben harzartige Massen ausschieden, immer wieder mit Alkohol und Wasser, um eine grössere Ausbeute an krystallisirtem Veratrin zu erzielen, bis auf diese Weise eine Abscheidung des letzteren nicht mehr zu bewirken war und behandelte dann erst die übrige Lösung in gleicher Weise, wie E. Schmidt und Köppen, gab der fraglichen Basis somit also weit reichlicher, als letztere beiden Forscher Gelegenheit, Zersetzungen einzugehen. Als ich daher die Basis nochmals und zwar genau nach E. Schmidt und Köppen's Vorschrift unter möglichster Beschleunigung der Arbeit darstellte, gelangte ich zu Zahlen, welche mit denen von Weigelin, E. Schmidt und Köppen genügende Uebereinstimmung zeigen, nämlich zu folgenden:

1) 0,2306 gr Substanz lieferten 0,5426 CO^2 und 0,1836 H^2O.
2) 0,206 „ „ „ 0,4846 „ „ 0,159 „
3) 0,1814 „ „ „ 0,4259 „ „ 0,1402 „
4) 0,2934 „ „ „ 0,6876 „ „ 0,2314 „
5) 0.2082 „ „ „ 5 ccm Stickstoff bei 769 mm Barometerstand und einer Temperatur von 15,5° C.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	V.
C =	64,17	64,15	64,03	63,91	—
H =	8,85	8,57	8,59	8,76	—
N =	—	—	—	—	2,84.

Obwohl nun die von mir gefundenen Zahlen, was den Kohlenstoff anbetrifft, vielleicht etwas mehr, als erlaubt, von denjenigen abweichen, welche die Formel des krystallisirten Veratrin's verlangt, so trage ich dennoch kein Bedenken, in Anbetracht dessen, dass Weigelin, E. Schmidt und Köppen etwas höhere Werthe für die fragliche Basis gefunden haben, letzterer dieselbe Formel zuzuertheilen; die geringe Abweichung rührt bei der konstatirten leichten Zersetzbarkeit des Alkaloides wohl nur daher, dass ich ein Präparat analysirte, welches trotz aller bei seiner Darstellung beobachteten Vorsichtsmassregeln doch schon den Keim der Zersetzung in sich trug. Ganz bedeutend sprechen ferner für diese Formel sowohl die von mir für das reine, käufliche Veratrin gefundenen Werthe, als auch ganz besonders das reichhaltige analytische Material, welches E. Schmidt und Köppen für letzteres Präparat, das, wie ich später anführen werde, als ein Gemisch aus krystallisirtem Veratrin und der fraglichen Basis betrachtet werden muss, geliefert haben; vergleicht man die dort angegebenen Zahlen mit denen, welche dieselben Forscher für das krystallisirte Veratrin fanden und auch mit denen, die von Wright und Luff und von mir für letzteres Alkaloid aufgefunden sind, so ergiebt sich daraus ganz offenbar, dass jenes zweite Alkaloid des käuflichen Veratrin's eine Zusammensetzung haben muss, die sich sicher nicht viel von der des krystallisirten Veratrin's unterscheiden kann. Unter Zugrundelegung dieser Formel lassen sich auch die Zersetzungen, die das fragliche Alkaloid erleidet, am besten durch Gleichungen veranschaulichen. Indem ich daher diese Formel als einfachsten Ausdruck der Werthe, welche die Analyse sämmtlicher von mir studirten Umwandlungsprodukte ergeben hat, hinstelle, will ich damit durchaus nicht die Möglichkeit verwerfen, dass spätere Untersuchungen diese Formel etwas modificiren oder vielleicht eine andere an

ihre Stelle setzen können. Die Formel des krystallisirten Veratrin's erfordert für $C_{32}H_{49}NO_9$:

C = 64,39
H = 8,29
N = 2,37
O = 24,95.

In seinem Aeussern unterscheidet sich das Alkaloid nicht von derjenigen Substanz, deren Kohlenstoffgehalt zu 61 % gefunden worden war; in Wasser ist es jedoch bedeutend weniger leicht löslich als letzteres. Um einen ungefähren Anhalt über die Löslichkeit der Basis zu gewinnen, wurde eine kleine Menge derselben so, dass die Basis dabei im Ueberschuss vorhanden war, eine Stunde lang bei 15° C. unter häufigem Umrühren mit Wasser in Berührung gelassen, sodann die Flüssigkeit durch ein trocknes Filter filtrirt, und 8 ccm des Filtrates im Wasserbade zur Trockne verdampft. Der bei 100° getrocknete Rückstand betrug 0,2436 gr; die Löslichkeit in Wasser stellt sich somit als 1:33 heraus. Im Vergleich zum krystallisirten Veratrin ist demnach die Basis immerhin als leicht löslich zu bezeichnen; ich möchte daher auch den von Weigelin eingeführten und von E. Schmidt und Köppen ebenfalls gebrauchten Namen „lösliches Veratrin" nicht unbedingt verwerfen. Nur der Umstand, dass diese Basis als ein vom krystallisirten Veratrin verschiedenes Alkaloid betrachtet werden muss, obiger Name jedoch die Annahme, dass dieselbe eine Modifikation des krystallisirten Veratrin's sei, begünstigt, bewegt mich für das Alkaloid den Namen „Veratridin" vorzuschlagen. In Aether ist die Basis sehr schwer löslich, auch in einer konzentrirten Auflösung von krystallisirtem Veratrin, in ersterem löst sie sich nicht; nur in feiner Vertheilung wird sie, wie es scheint durch die Gegenwart der krystallisirten Base vom Aether gelöst. Wenn man nämlich gleiche Gewichtsmengen krystallisirten Veratrin's und Veratridin's mit einander gemischt in verdünnter Salzsäure löst, die Lösung mit Ammoniak versetzt, bis zum Kochen erhitzt, den harzartig sich zusammenballenden Niederschlag abfiltrirt, trocknet und dann auf seine Löslichkeit in Aether untersucht, so zeigt es sich, dass er darin vollkommen auflöslich ist. Mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure

lässt sich das Veratridin neutralisiren, ohne dass sich dabei Veratrumsäure abscheidet oder durch Aether ausschütteln lässt; die so erzielte Lösung des schwefelsauren resp. salzsauren Salzes trocknet im Vakuum über Schwefelsäure zu einer amorphen Masse, die sich in Wasser vollständig klar wieder auflöst. Reibt man die Basis mit wenig verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure so, dass die Säure dabei im Ueberschuss vorhanden ist, an, so scheidet sich auch hierbei selbst bei wochenlangem Stehen keine Veratrumsäure ab. Es ist gerade das Verhalten des Veratridin's gegen die erwähnten Säuren von besonderer Wichtigkeit, weil es einerseits das Alkaloid von seinem unmittelbaren Zersetzungsprodukte, dem 61 % Kohlenstoff enthaltenden Körper unterscheidet, anderseits jedoch den Beweis dafür liefert, dass das Veratridin in der That ein unzersetztes Alkaloid und nicht ein Veratrumsaures Salz ist, wie Wright und Luff auf Grund vollkommen unzureichender Beobachtungen vermuthen. Gegen rauchende Salzsäure, concentrirte Schwefelsäure und sulfomolybdaensaures Ammonium verhält sich das Veratridin genau so, wie das krystallisirte Veratrin, ebenso reizt der Staub desselben, wie der des letzteren heftig zum Husten und Niesen; dagegen liefert es nicht die Weppen-Schneider'sche Reaktion, sondern verhält sich hierbei wie das Cevidin. Es ist diese Erscheinung um so bemerkenswerther, als ja auch diese Reaktion zur Erkennung des käuflichen Veratrin's in toxikologischen Fällen dient. Gegen die allgemeinen Alkaloidreagentien verhält sich die Basis dem Cevidin analog. Der Schmelzpunkt des Alkaloid's liegt zwischen 150 und 155°.

Erwärmt man die wässrige Lösung des Veratridin's gelinde, so trübt sich dieselbe, erwärmt man sie auf 100° oder dampft sie im Wasserbade ein, so scheiden sich bräunliche, harzartige Flocken aus, während allmählich die Farbe der Lösung dunkler wird; der nach dem Eindampfen verbleibende Rückstand löst sich in Wasser zum grössten Theil und zwar mit bräunlicher Farbe wieder auf.

Nach den vorher gemachten Beobachtungen lag die Vermuthung nahe, dass sich in letzterer Lösung das un-

mittelbare Zersetzungsprodukt des Veratridin's, jener Körper mit 61 % Kohlenstoffgehalt befinden müsse, und dass in einer solchen Behandlung der Lösung des Veratridin's ein Weg gegeben sei, einerseits das Alkaloid in kurzer Zeit in diese Substanz überzuführen, anderseits auch letztere von jener kleinen Beimengung an krystallisirten Veratrin, die das Veratridin von seiner Darstellung her ja enthalten muss, so gut wie vollständig zu befreien. Es wurden daher bei einer nochmaligen Darstellung des Veratridin's die schliesslich resultirenden, von Alkohol freien Lösungen sofort im Wasserbade längere Zeit erwärmt, von den sich ausscheidenden Flocken abfiltrirt und im Wasserbade zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde wiederum in Wasser gelöst, filtrirt, nochmals eingedampft, und letztere Operationen so lange damit wiederholt, bis sich der Rückstand vollständig klar in Wasser auflöste.

Die so erhaltene braune Masse bildet nach dem Trocknen und Zerreiben ein braunes Pulver, das sich in seiner Einwirkung auf die Schleimhäute des Mundes und der Nase dem Veratridin an die Seite stellt, sich wie dieses gegen rauchende Salzsäure, koncentrirte Schwefelsäure, Froehde'sches Reagens, Weppen-Schneider'sches Reagens und gegen die allgemeinen Alkaloidreagentien verhält, sich aber in seinen sonstigen Eigenschaften sehr wesentlich von demselben unterscheidet. In Wasser löst sich dieser Körper leicht auf zu einer syrupartigen Flüssigkeit, dagegen ist er in Aether noch weniger löslich als das Veratridin; die wässrige Auflösung zeigt beim Erwärmen selbst auf 100° keine Trübung. Mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure lässt sich dieser Körper nicht neutralisiren, es macht sich hierbei, gleichgültig ob die eine oder die andere Substanz im Ueberschuss vorhanden ist, sofort eine Abscheidung von Veratrumsäure bemerkbar; sucht man eine Vereinigung dadurch herbeizuführen, dass man eine verdünnte Lösung der Substanz mit stark verdünnter Säure zusammenbringt, so bleibt das Gemisch allerdings zunächst klar, beim Verdunsten der Flüssigkeit im Vakuum über Schwefelsäure scheiden sich jedoch sehr bald Krystalle von Veratrumsäure ab. Es geht aus diesem Verhalten klar hervor, dass

dieser aus dem Veratridin entstandene Körper keine freie Basis, sondern das Veratrumsaure Salz einer solchen, des „Veratroin's", wie ich dieselbe benennen werde, vorstellt und demnach als Veratrumsaures Veratroin zu bezeichnen ist. Der Schmelzpunkt des Salzes wurde bei 165—170° gefunden; die Analyse des bei 100° getrockneten Körpers ergab folgende Zahlen:

1) 0,2432 Gr. Substanz lieferten 0,5442 CO^2 und 0,177 H^2O
2) 0,2526 „ „ „ 0,564 „ „ 0,1822 „
3) 0,3242 „ „ „ 0,727 „ „ 0,238 „
4) 0,2212 „ „ „ 0,495 „ „ 0,1598 „
5) 0,192 „ „ „ 4,25 ccm Stickstoff bei 772 mm Barometerstand und einer Temperatur von 17° C.
6) 0,1998 gr Substanz lieferten 4,25 ccm Stickstoff bei 774 mm Barometerstand und einer Temperatur von 16° C.

In 100 Theilen:

	I	II	III	IV	V	VI
C =	61,03	60,89	61,16	61,03	—	—
H =	8,09	8,01	8,16	8,03	—	—
N =	—	—	—	—	2,61	2,52

Diese Zahlen führen für das Veratrumsaure Veratroin zu der Formel: $C_{64}H_{106}N_2O_{22}$, welche verlangt:

C = 61,24
H = 8,45
N = 2,23
O = 28,08

Das Salz enthält, bei 100° getrocknet, noch zwei Moleküle Krystallwasser, welche es erst bei 133° abgiebt:

1) 0,2338 gr der bei 100° getrockneten Substanz verloren beim Trocknen bei 133° 0,0052 H^2O.
2) 0,2042 gr Substanz verloren 0,0042 H^2O.
3) 0,2516 gr Substanz verloren 0,0054 H^2O.

Von der so getrockneten Substanz lieferten 0,2458 gr bei der Verbrennung 0,5588 CO^2 und 0,1806 H^2O.

In 100 Theilen:

	I	II	III	Berechnet für $(C_{64}H_{102}N_2O_{20} + 2H^2O)$
H^2O =	2,22	2,06	2,15	2,13

	III	Berechnet für $C_{64}H_{102}N_2O_{20}$
C =	62,00	63,05
H =	8,16	8,37

Die beigebrachte Elementaranalyse zeigt, dass bei der angegebenen Temperatur nur Wasser entweicht, die Substanz daher kohlenstoff-

reicher wird; eine grössere Annäherung an die theoretischen Procente lässt sich nicht erzielen, weil eines Theils die bei 133° getrocknete Substanz äusserst hygroskopisch ist — eine kleine Menge derselben nahm bei zwei Minuten langem Liegen an der Luft um 1 Milligramm zu — anderen Theils die Werthe, um die es sich dabei handelt, zu klein sind.

Die Formel des Veratrumsauren Veratroin's ist demnach zu schreiben:

$$(C_9H_{10}O_4, C_{55}H_{92}N_2O_{16} + 2H^2O).$$

Der Vorgang bei der Zersetzung des Veratridin's durch Erhitzen seiner Lösung wird daher durch folgende Gleichung veranschaulicht:

$$2C_{32}H_{49}NO_9 + 4H^2O = (C_9H_{10}O_4, C_{55}H_{92}N_2O_{16} + 2H^2O).$$

Es geht aus den angeführten Zahlen zur Genüge hervor, dass dies Veratrumsaure Salz identisch ist mit dem Körper, den ich bei meiner ersten Darstellung des Veratridin's an Stelle dieses Alkaloides erhalten hatte, dass also in der That das Veratridin sowohl durch wochenlange Berührung mit Wasser, als auch durch verhältnissmässig kurze Zeit dauerndes Erwärmen seiner Lösung auf 100° in gleicher Weise zersetzt wird. Einmal abgeschieden scheint sich das Alkaloid unverändert aufbewahren zu lassen, wenigstens ergab eine kleine Menge der Substanz von 62% Kohlenstoffgehalt, die ich absichtlich in einem Becherglase nur mit Papier verschlossen zwei Monate lang aufbewahrte, bei der Analyse ganz dieselben Zahlen wie vorher.

Der 62% Kohlenstoff enthaltende Körper, der demnach als theilweise schon zersetztes Veratridin aufzufassen ist, entspricht dieser Auffassung auch vollständig. Er ist in Wasser leichter löslich, als das unzersetzte Alkaloid, scheidet beim Versetzen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure im Ueberschuss erst nach viertelstündigem Stehen Veratrumsäure ab und schmilzt bei 160—165°. Der Schmelzpunkt erhöht sich demnach mit fortschreitender Zersetzung.

Um nun die Bestandtheile des Veratrumsauren Veratroin's und damit die weiteren Zersetzungsprodukte des Veratridin's direkt zur Analyse zu bringen, versetzte ich die Auflösung einer grösseren Menge ersterer Verbindung mit verdünnter Schwefelsäure im Ueberschuss, schüttelte

sodann die Flüssigkeit mit Aether aus, so lange letzterer noch etwas aufnahm und destillirte denselben von den vereinigten Auszügen im Wasserbade ab. Die zurückbleibenden durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigten Nadeln schmolzen bei 178,5° und ergaben nach dem Trocknen bei 100° bei der Elementaranalyse folgende Zahlen:

1) 0,2567 gr Substanz lieferten bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und Sauerstoff im offnen Rohre 0,5538 CO^2 und 0,1208 H^2O; es war jedoch hierbei ein nicht verbrennbarer, graphitartiger Anflug zu bemerken.

2) 0,3112 gr Substanz lieferten bei der Verbrennung mit Chromsauren Blei im Schnabelrohr 0,6744 CO^2 und 0,1584 H^2O.

In 100 Theilen:

		Berechnet für
I	II	$C_9H_{10}O_4$
C = 58,84	59,10	59,34
H = 5,23	5,65	5,34

Die durch Aether in saurer Lösung von der Veratrumsäure befreite Flüssigkeit wurde mit verdünnter Kalilauge alkalisch gemacht und mit Aether wiederum vollkommen ausgeschüttelt. Von den vereinigten ätherischen Auszügen wurde sodann der Aether im Wasserbade abdestillirt, und der hierbei verbleibende Rückstand durch Auflösen in verdünnter Schwefelsäure, Filtriren von Ungelösten, Versetzen mit verdünnter Kalilauge und nochmaliges Ausschütteln mit Aether gereinigt. Das so erhaltene Veratroin stellte nach dem Trocknen und Zerreiben ein gelblich-weisses Pulver dar, dessen Staub sehr heftig zum Husten und Niesen reizt. Der Schmelzpunkt der Basis liegt zwischen 143 und 148°. In Wasser ist das Veratroin schwer löslich, die Lösung zeigt beim Erhitzen keine Trübung. Leicht löslich ist die Basis in Chloroform, Petroleumbenzin, Amylalkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff, in letzteren drei Lösungsmitteln bedeutend leichter als das Cevidin; es gelang mir jedoch ebensowenig, wie bei diesem, sie aus einem derselben zur Krystallisation zu bringen. Das chlorwasserstoffsaure, schwefelsaure, salpetersaure und essigsaure Salz, dargestellt durch Neutralisation der betreffenden Säure mit der Basis und Verdunsten der erhaltenen Flüssigkeit über Schwefelsäure, bilden amorphe, harzartige Massen.

Gegen rauchende Salzsäure, concentrirte Schwefelsäure, sulfomolybdaensaures Ammonium und gegen die allgemeinen Alkaloidreagentien verhält sich das Veratroin, wie das krystallisirte Veratrin, dagegen zeigt es die Farbenerscheinung desselben beim Verreiben mit Rohrzucker und Schwefelsäure nicht. Die Analyse des bei 100° getrockneten Körpers ergab folgende Zahlen:

1) 0,4104 gr Substanz lieferten 0,955 CO^2 und 0,3 H^2O
2) 0,3511 „ „ „ 0,8195 „ „ 0,2631 „
3) 0,296 „ „ „ 0,6922 „ „ 0,2188 „
4) 0,3288 „ „ „ 0,7656 „ „ 0,2434 „
5) 0,2558 „ „ „ 0,5948 „ „ 0,194 „
6) 0,2522 „ „ „ 0,5872 „ „ 0,192 „
7) 0,2936 „ „ „ 0,058 Pt.
8) 0,3424 „ „ „ 0,0767 „
9) 0,3714 „ „ „ 0,0765 „

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	V.
C =	63,46	63,66	63,78	63,50	63,41
H =	8,12	8,33	8,21	8,22	8,43
N =	—	—	—	—	—

	VI.	VII.	VIII.	IX.
C =	63,50	—	—	—
H =	8,46	—	—	—
N =	—	2,80	3,17	2,92

Diese Zahlen führen für das Veratroin zu der Formel: $C_{55}H_{92}N_2O_{16}$, welche verlangt:

C = 63,71
H = 8,88
N = 2,70
O = 24,71

Wie schon früher erwähnt haben Wright und Luff aus dem Sabadillsamen ein amorphes, von ihnen „Veratrin“ genanntes Alkaloid isolirt, das bei der Spaltung mit alkoholischer Kalilauge in Veratrumsäure und in eine von ihnen Verin genannte Base zerfällt. Mir scheint dies „Veratrin“ nach dem, was die beiden Forscher über diese Basis und sein Spaltungsprodukt angeben, nicht identisch zu sein mit dem Veratridin.

Wright und Luff's Veratrin nämlich ist in Aether löslich, in Wasser unlöslich und bildet ein, wenn auch un-

deutlich so doch krystallisirbares Sulfat und Hydrochlorat, ihr Verin schmilzt bei 95°; das Veratridin dagegen ist in Aether fast unlöslich, wird nur in inniger Mischung mit krystallisirtem Veratrin von demselben leicht gelöst, ist ferner in Wasser löslich und bildet mit Salzsäure und Schwefelsäure unkrystallisirbare Salze, das Veratroin schmilzt bei 143—148°.

Die übrigen Angaben, welche die erwähnten Forscher über ihre Basen machen, sind als so dürftig zu bezeichnen, dass sie so gut wie gar keinen weiteren Anhaltspunkt zum Vergleich mit dem Veratridin bieten. So können Wright und Luff als Beleg der Formel ihres Veratrin's nur zwei Analysen, die im Kohlenstoffgehalte um 0,95% differiren, ihres Verin's nur eine einzige Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung anführen, da sie zu weitern Analysen nicht Material genug hatten! Für ihr Verin geben sie an, dass es in seinen Eigenschaften so genau mit dem Cevin übereinstimme, dass nur die kleinen Unterschiede in den Analysen sie bewogen hätten, es nicht für damit identisch zu erklären, und doch differirt die Analyse des einen Körpers von der des andern im Kohlenstoffgehalte um viel weniger — 0,61% —, als die oben erwähnten ein und desselben Körpers, auf Grund derer sie letzterem eine andere Formel zuertheilt haben!

So lange daher die beiden Forscher ihre Untersuchungen hinsichtlich des von ihnen „Veratrin" genannten Alkaloid's nicht mit genügendem Material wiederholt, ausreichende analytische Belege für seine Formel beigebracht und überhaupt sein Verhalten genauer als bisher studirt haben, können ihre Angaben über diesen Körper nur einen sehr bescheidenen Werth beanspruchen!

c. Amorphe Veratrinmodifikation.

Die sogenannte „amorphe Modifikation" des Veratrin's bildet, auf die früher erwähnte Weise dargestellt, ein hellbraunes Pulver vom Schmelzpunkte 147—152°, das sich gegen rauchende Salzsäure, koncentrirte Schwefelsäure,

sulfo-molybdaensaures Ammonium, Weppen-Schneider'sches Reagens und gegen die allgemeinen Alkaloidreagentien genau so, wie das krystallisirte Veratrin verhält.

Der Umstand, dass man weder das krystallisirte Veratrin durch Umkrystallisiren des käuflichen darstellen, noch das Veratridin durch Ausziehen des käuflichen Veratrin's mit Wasser gewinnen kann, muss nothgedrungen zu der Ansicht führen, der auch Wright und Luff im Grossen und Ganzen huldigen, dass schon kleine Mengen des amorphen Alkaloides hinreichen, das krystallisirbare an der Krystallisation zu verhindern, und dass kleine Mengen des letzteren wiederum genügen, das wasserlösliche Alkaloid unlöslich in Wasser zu machen. Es lag daher nach den vorhergehenden Untersuchungen, die die Nichtexistenz der „wasserlöslichen Veratrinmodifikation" dargethan haben, die Vermuthung nahe, dass diese dritte amorphe Modifikation ebenfalls nicht existire, sondern dass sie als ein Präparat aufzufassen sei, welches dem käuflichen Veratrin in sofern ähnlich ist, als es die bisher von mir ermittelten Bestandtheile, das krystallisirte Veratrin und das Veratridin, vielleicht auch dessen unmittelbares Zersetzungsprodukt, das Veratrumsaure Veratroin ebenfalls enthält, nur in einem solchen gegenseitigen Verhältnisse, dass eine weitere Trennung derselben auf dieselbe Weise wie bisher nicht zu ermöglichen ist. Da ich nämlich bei der von mir befolgten Darstellungsweise des krystallisirten Veratrin's letzterem reichlicher Gelegenheit zur Abscheidung, als dem Veratridin zur Lösung gegeben hatte, so musste sich das Mengenverhältniss beider Alkaloide im Rückstande so gestalten, dass letzteres bedeutend im Ueberschuss vorhanden war und schliesslich eine fernere Gewinnung des ersteren durch Lösen in verdünntem Alkohal verhinderte. In der That haben auch alle meine Untersuchungen über diese amorphe Modifikation dieser Auffassung nur zur Stütze gereicht.

Was zunächst die Zusammensetzung dieses Körpers anbetrifft, so haben E. Schmidt und Köppen, die, wie ich früher auseinandergesetzt habe, ein Präparat in Händen hatten, welches das Veratridin vollständig unzersetzt enthalten musste, auch dieselben Zahlen dafür gefunden, die

sie für die beiden andern sogenannten Modifikationen ermittelten, nämlich folgende:

	I.	II.
C =	64,46	—
H =	8,76	—
N =	—	2,66

Meine Daten dagegen mussten, da ich nach meiner ersten Darstellungsweise des Veratridin's Veratrumsaures Veratroin erhielt, höchst wahrscheinlich höher als die für letzteres Salz und niedriger als die für das krystallisirte Veratrin gefundenen sein. Die Analyse des bei 100° getrockneten Körpers ergab folgende Zahlen:

1) 0,2568 gr Substanz lieferten 0,599 CO^2 und 0,1856 H^2O
2) 0,2065 „ „ „ 0,4823 „ „ 0,1528 „
3) 0,1951 „ „ „ 0,4552 „ „ 0,1426 „
4) 0,2211 „ „ „ 0,5188 „ „ 0,1646 „
5) 0,2054 „ „ „ 0,4818 „ „ 0,157 „
6) 0,3008 „ „ „ 0,0561 Pt.
7) 0,2762 „ „ „ 0,0537 „

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
C =	63,61	63,70	63,63	63,96	63,97	—	—
H =	8,03	8,22	8,12	8,27	8,49	—	—
N =	—	—	—	—	—	2,64	2,76

NB. Das Material zu den Analysen IV und V rührt von einer andern Darstellung her.

Um nun die Spaltungsprodukte dieser Modification kennen zu lernen, behandelte ich dieselbe in gleicher Weise, wie ich dies für das krystallisirte Veratrin beschrieben habe, mit weingeistiger Barythydratlösung und schüttelte die Reaktionsflüssigkeit in saurer und alkalischer Lösung mit Aether aus.

Das nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung zurückbleibende Säuregemisch, als welches es sich durch eine damit vorgenommene Schmelzpunktbestimmung erwies, suchte ich zunächst von der vermutheten Angelicasäure durch wiederholte Destillation mit Wasserdämpfen zu befreien; wie bei der früheren gleichen Operation erhielt ich dieselbe als eine krystallinische, schneeweisse Masse, deren Schmelzpunkt bei 44,8° gefunden wurde, und deren Analyse, nach-

dem die Substanz über Schwefelsäure getrocknet war, folgende Zahlen ergab:

1) 0,2584 gr Substanz lieferten bei der Verbrennung im offnen Rohr mit Kupferoxyd und Luft 0,5692 CO^2 und 0,1822 H^2O.
2) 0,2148 gr Substanz lieferten in gleicher Weise verbrannt 0,4733 CO^2 und 0,1508 H^2O.

In 100 Theilen:			Berechnet für
	I.	II.	$C_5H_8O_2$
C =	60,07	60,09	60,00
H =	7,83	7,80	8,00

Aus dem von der Angelicasäure befreiten Rückstande wurden durch häufiges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol weisse Nadeln von Veratrumsäure erhalten, die bei 178,5° schmolzen und bei der Analyse nach dem Trocknen bei 100° folgende Zahlen lieferten:

1) 0,2156 gr Substanz ergaben bei der Verbrennung mit chromsauren Blei im Schnabelrohr 0,4669 CO^2 und 0,1082 H^2O.
2) 0,114 gr Substanz ergaben in gleicher Weise verbrannt 0,247 CO^2 und 0,0608 H^2O.

In 100 Theilen:			Berechnet für
	I.	II.	$C_9H_{10}O_4$
C =	59,06	59,09	59,34
H =	5,58	5,92	5,34

Die Menge der erhaltenen Veratrumsäure überwog die der Angelicasäure.

Die durch Ausschütteln mit Aether in alkalischer Lösung erhaltene Base wurde durch Auflösen in verdünnter Salzsäure, Versetzen mit verdünnter Kalilauge und nochmaliges Ausschütteln mit Aether gereinigt und stellte nach dem Trocknen und Zerreiben ein gelbliches Pulver dar, das den süsslichen Geruch des Cevidin's besass und sich auch wie dieses gegen Lösungsmittel verhielt. Der Schmelzpunkt dieses Körpers wurde zwischen 167 und 172° gefunden, die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

1) 0,2558 gr Substanz lieferten 0,5924 CO^2 und 0,1932 H^2O
2) 0,2528 „ „ „ 0,5845 „ „ 0,1958 „
3) 0,336 „ „ „ 0,7762 „ „ 0,2566 „
4) 0,194 „ „ „ 0,4485 „ „ 0,1476 „
5) 0,249 „ „ „ 0,5762 „ „ 0,1854 „
6) 0,3399 „ „ „ 0,0555 Pt.
7) 0,253 „ „ „ 0,042 „
8) 0,2247 „ „ „ 0,0379 „

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
C =	63,16	63,06	63,00	63,05	63,11	—	—	—
H =	8,39	8,60	8,48	8,45	8,27	—	—	—
N =	—	—	—	—	—	2,31	2,35	2,39.

Diese Daten stehen in durchaus richtiger Beziehung zu dem Mengenverhältnisse, welches zwischen den beiden erhaltenen Säuren bestand, sie entsprechen einem Gemische aus Cevidin und Veratroin, in dem das letztere vorwiegend ist. Leider habe ich kein Lösungsmittel finden können, welches ermöglicht hätte, Cevidin und Veratroin von einander zu trennen; nichts desto weniger sprechen doch sowohl die für die amorphe Modifikation gefundenen, als auch für ihr Spaltungsprodukt angegebenen Zahlen im Verein mit den beiden als verschieden von einander konstatirten Säuren deutlich genug dafür, dass meine oben ausgesprochene Ansicht über die Zusammensetzung der amorphen Modifikation richtig ist.

Dem entsprechend habe ich den Versuch gemacht, diese amorphe Modifikation noch weiter zu zerlegen, indem ich diese Substanz in einem grossen, über 3 Kilo destillirten Wassers fassenden Becherglase in Alkohol löste, die Lösung auf 50—60° erwärmte, abwechselnd mit Alkohol und Wasser bis zur verschwindenden Trübung so lange versetzte, bis das Becherglas ziemlich gefüllt war, alsdann langsam bei derselben Temperatur eindampfte, bis der Alkoholgeruch verschwunden war, von der harzartig sich ausscheidenden Masse durch Abgiessen entfernte und dieselbe Operation mit dem Rückstande wiederholte. Als die Masse auf diese Weise fünf- bis sechsmal behandelt und so von einem grossen Theil des Veratridin's befreit worden war, erhielt ich wiederum eine reichliche Abscheidung von krystallisirtem Veratrin, die sich nach noch öfter vorgenommener, gleicher Behandlung des Rückstandes noch einmal wiederholte. Bei einer fortgesetzten derartigen Behandlung des Rückstandes konnte ich jedoch zuletzt auf diese Weise eine Abscheidung von krystallisirtem Veratrin nicht mehr erzielen, auch enthielt die von Alkohol befreite Flüssigkeit nur noch äusserst geringe Mengen an Substanz gelöst; immerhin war jedoch die Menge des harzartigen Rückstandes im Verhältniss zum angewandten, käufli-

chen Veratrin nicht beträchtlich. Ich vermuthe daher, dass dieser Rückstand aus krystallisirtem Veratrin bestand, welches im Laufe der Zeit seine Krystallisationsfähigkeit eingebüsst hatte durch diese, viele Wochen hindurch fortgesetzten Operationen des Auflösens und Wiederabscheidens.

D. Verhalten des Veratrin's gegen übermangansaures Kalium.

Haben die vorstehenden Untersuchungen auch genügende Aufklärung über die Bestandtheile des käuflichen Veratrin's verbreitet, so habe ich doch eine Oxydation sowohl des krystallisirten Veratrin's, als auch des Veratridin's vorgenommen, weil ich nach den Arbeiten von W. Ramsay und J. J. Dobbie[1]) und weiter in jüngster Zeit von S. Hoogewerff und W. A. van Dorp[2]) über das Verhalten der Chinaalkaloide gegen übermangansaures Kalium hoffte, in beiden Fällen eine und zwar dieselbe stickstoffhaltige Säure zu erhalten und so, wie ich es im Vorstehenden für die Verschiedenheit der beiden Alkaloide gethan habe, einen Beitrag zur Verwandtschaft derselben zu liefern.

Leider bin ich jedoch bis jetzt, obwohl ich viel Zeit, Mühe und Material darauf verwendet habe, noch nicht zu Resultaten gelangt, die in irgend einer Beziehung befriedigend zu nennen sind. Es entstehen bei der energischen Oxydation beider Alkaloide in alkalischer Lösung reichliche Mengen von Kohlensäure und Essigsäure, welch' letztere ich isolirt und mittelst analytischer Daten festgestellt habe; Oxalsäure wird dagegen nicht gebildet. Der Stickstoff entweicht dabei nicht, weder als Ammoniak, noch in Gestalt einer Verbindung des letzteren, sondern verbleibt im Oxydationsrückstande, doch habe ich aus demselben krystallisirbare Körper bis jetzt im reinen Zustande nicht isoliren können. Zu den sich mir hierbei gegenüberstellenden

---

1) Berichte d. d. chem. Gesellschaft XI. 324.

2) Liebig Annalen, 204, 84.

Schwierigkeiten gesellt sich noch der augenblicklich gerade sehr hohe Preis des käuflichen Veratrin's, der ein Arbeiten mit grösseren Mengen verbietet.

Ich enthalte mich daher auch einer näheren Mittheilung, die ich unter Umständen später zu wiederrufen vielleicht genöthigt sein möchte und hoffe in nicht allzu langer Zeit dennoch zum Ziele zu gelangen.

E. Schluss-Betrachtung.

Wenn ich nunmehr am Schlusse meiner Arbeit auf die Resultate meiner Untersuchungen zurückblicke, so lassen sich die wesentlichsten derselben vielleicht in Kürze folgendermassen zusammenfassen:

1. Das käufliche, reine, officinelle Veratrin besteht aus einem äusserst innigen Gemische von dem Aeussern nach amorpher Beschaffenheit zweier isomeren Alkaloide der Formel: $C_{32}H_{49}NO_9$, von denen das eine krystallisirbar und in Wasser so gut wie unlöslich — krystallisirtes Veratrin (Cevadin) —, das andere unkrystallisirbar, dagegen in Wasser löslich ist — Veratridin (lösliches Veratrin von Weigelin, E. Schmidt und Köppen). Relativ kleine Mengen dieses ersteren Alkaloides reichen hin, um das andere in Wasser unlöslich zu machen und geringe Mengen des letzteren wiederum genügen, um ersteres an der Krystallisation zu verhindern. Daher gelingt es weder die krystallisirbare Base durch Umkrystallisiren des käuflichen Veratrin's aus einem Lösungsmittel darzustellen, noch das wasserlösliche durch ein Ausziehen des käuflichen Präparates mit Wasser zu gewinnen.
2. Bei der Spaltung der beiden Alkaloide mittelst alkoholischer Barythydratlösung vollziehen sich folgende Umsetzungen:
   a. Krystallisirtes Veratrin (Cevadin), von der Zusammensetzung $C_{32}H_{49}NO_9$, zerfällt in Angelicasäure und

in eine amorphe Basis, Cevidin, im Sinne folgender Gleichung:

$$C_{32}H_{49}NO_9 + 2H^2O = C_5H_8O_2 + C_{27}H_{45}NO_9.$$

b. Veratridin (lösliches Veratrin von Weigelin, E. Schmidt und Köppen) von der gleichen Zusammensetzung, soweit die gefundenen analytischen Daten und das Studium der Spaltungsprodukte geeignet sind, dies zu beweisen; identisch mit der von Weigelin, E. Schmidt und Köppen beschriebenen „löslichen Veratrinmodifikation" und vielleicht auch identisch mit dem „Veratrin von Wright und Luff", spaltet sich in Veratrumsäure und eine amorphe Basis, Veratroin nach folgender Gleichung: $2C_{32}H_{49}NO_9 + 4H^2O = C_9H_{10}O_4 + C_{55}H_{92}N_2O_{16} + 2H^2O$. Bei längerer Berührung mit Wasser oder bei kurze Zeit andauerndem Erhitzen seiner wässrigen Lösung auf 100° geht das Veratridin zunächst in Veratrumsaures Veratroin über: $2C_{32}H_{49}NO_9 + 4H^2O = (C_9H_{10}O_4, C_{55}H_{92}N_2O_{16} + 2H^2O)$. Dieses kann alsdann durch verdünnte Säuren im Sinne folgender Gleichung zerlegt werden in Veratrumsäure und Veratroin:

$$(C_9H_{10}O_4, C_{55}H_{92}N_2O_{16} + 2H^2O) = C_9H_{10}O_4 + C_{55}H_{92}N_2O_{16} + 2H^2O.$$

3. Im käuflichen Veratrin ist allerdings eine mit dem krystallisirten Veratrin isomere Basis enthalten; dieselbe ist jedoch nicht als eine Modifikation des krystallisirten Veratrin's anzusehen, wie Weigelin, E. Schmidt und Köppen, welche die Spaltungsprodukte dieser Körper nicht kannten, annehmen, sondern unter der ad 2) angegebenen Einschränkung als ein wirklich Isomeres anzusprechen, das mit dem Namen „Veratridin (lösliches Veratrin) zu bezeichnen, keineswegs jedoch, wie Wright und Luff meinen, als ein Gemisch von Basen, Zersetzungsprodukten und Salzen zu betrachten ist.

Die in das Waschwasser krystallisirten Veratrin's, welches durch Ammoniak aus schwefelsaurer oder salzsaurer Lösung in der Kälte gefällt ist, in Lösung

gehende Substanz ist unverändertes krystallisirtes Veratrin.

Die von E. Schmidt und Köppen beschriebene „amorphe Modifikation“ des Veratrin's entspricht in ihrer Zusammensetzung dem käuflichen Veratrin; nur ist das Mengenverhältniss der Alkaloide darin ein anderes.

Zum Schlusse sei es mir hiermit vergönnt, dem Danke Ausdruck zu geben, welchen ich meinem hochverehrten Lehrer, dem Herrn Prof. E. Schmidt, schulde für die wohlwollende und liebenswürdige Unterstützung, die mir derselbe bei vorstehenden Untersuchungen stets in jeder Weise hat zu Theil werden lassen.